

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-135359  
(43)Date of publication of application : 24.05.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
C07D311/86

(21)Application number : 63-287616  
(22)Date of filing : 16.11.1988

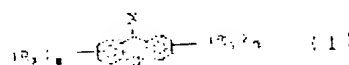
(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD  
(72)Inventor : AKASAKI YUTAKA  
NUKADA KATSUMI  
SATO KATSUHIRO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having superior electrophotographic characteristics by incorporating a specified compd. as charge transfer material of a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A compd. expressed by the formula I is incorporated as charge transfer material of a photosensitive layer formed on an electroconductive base body. In the formula I, X is O, C(CN)<sub>2</sub>, or C(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> (wherein R is an alkyl group); each R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is an H atom, alkyl group, aryl group, alkoxycarbonyl group, aryloxy carbonyl group, nitro group, halogen atom, or cyano group; each (m) and (n) is zero-2. Thus, an electrophotographic sensitive body having superior electrophotographic characteristics is obt'd.





⑥ 公開特許公報 (A) 平2-135359

⑧ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 5.06  
C 07 D 311.86

識別記号

3 1 5 D

庁内整理番号

6906-2H  
7375-4C

④ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

③ 発明の名称 電子写真感光体

② 特 願 昭63-287616

② 出 願 昭63(1988)11月16日

|         |                 |                                        |
|---------|-----------------|----------------------------------------|
| ⑤ 発 明 者 | 赤 崎 豊           | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社<br>竹松事業所内 |
| ⑤ 発 明 者 | 額 田 克 己         | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社<br>竹松事業所内 |
| ⑤ 発 明 者 | 佐 藤 克 洋         | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社<br>竹松事業所内 |
| ⑤ 出 願 人 | 富士ゼロックス株式会<br>社 | 東京都港区赤坂3丁目3番5号                         |
| ③ 法定代理人 | 弁理士 渡 部 剛       |                                        |

明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が、電荷輸送材として、下記一般式 (I) で示される化合物を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。



(式中、XはO、O(CN)<sub>2</sub>またはO(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> (但しRはアルキル基)、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を示し、n及びmは、それぞれ1〜2を示す)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、静電潜像を形成させるための電子写真感光体に関する。

従来の技術

従来、有機光導電体を用いた電子写真感光体は、無公害、高生産性、低コスト等の利点があるため、種々研究されており、感光層に増感材としてジフェニルジシアノエチレン誘導体を用いたものも知られている (例えば、特開昭54-30354号公報参照)。

ところで有機光導電体のうち、可視光を吸収して電荷を発生する物質は、電荷保持力に乏しく、逆に、電荷保持力が良好で、成膜性に優れた物質は、一般に可視光による光導電性がほとんど無いという欠点がある。この問題を解決するために、感光層を可視光を吸収して電荷を発生する電荷発生材と、その電荷の輸送を行う電荷輸送材とに吸光分離した層構成を有する積層型の感光層とすることが行われている。そして、電荷発生材及び電

荷輸送材については、数多くのものが提案されている。そして正孔輸送材としては、アミン化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、カルバゾール化合物等が知られており、又、電子輸送材としては、2,4,7-トリニトロフルオレンオン等がある。その他、例えば、特公昭48-9938号公報及びカナダ特許第912019号明細書にはボロンを含む化合物が記載されている。

発明が解決しようとする課題

ところで、有機光導電体を用いた単層構造の電子写真感光体においては、増感材として充分実用的なものは未だ知られていない。又、積層構造の機能分離型電子写真感光体においては、コロトロンにおけるオゾンの発生防止、現像におけるトナーの帯電制御等の点から、正帯電型の方が望ましい。ところが、正帯電型として用いる場合、電荷輸送材が正孔輸送性の場合、電荷発生層を上層とする必要があるが、電荷発生層はその性質上、薄膜化させるのが通常であり、感光体としての機械

的特性を満足させるには不十分である。又、負帯電で用いるための複写機側の工夫も必要である。そこで比較的厚膜の電荷輸送層を上層として正帯電性の感光体を得たいという要望も一方にあり、そのためには、電荷輸送層において、電子輸送性の電子輸送材を用いることが必要である。しかしながら、従来提案されている電子輸送性の電子輸送材で充分有効なものは知られていない。

本発明は、従来の上記のような問題点に鑑みてなされたものである。

したがって、本発明の目的は、優れた電子写真特性を有する電子写真感光体を提供することにある。

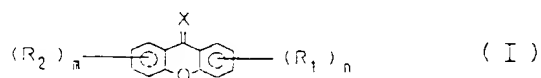
本発明の他の目的は、優れた電子写真特性を有する正帯電用の積層型電子写真感光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者等は、研究の結果、下記一般式(I)で示される化合物を増感材又は電荷輸送材として用いると、良好な電子写真特性を示す電子写真

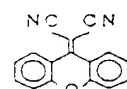
感光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、感光層を有し、そして、感光層が、電荷輸送材として下記一般式(I)で示される化合物を含有してなることを特徴とする。

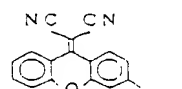


(式中、XはO、O(CN)<sub>2</sub>またはO(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>(但しRはアルキル基)、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を示し、m及びnは、それぞれ0~2を示す)

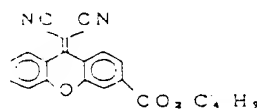
本発明において用いられる上記一般式(I)で示される化合物としては、例えば、次のものが例示される。



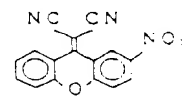
(1)



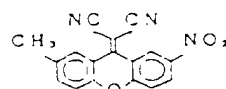
(2)



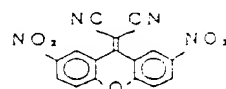
(3)



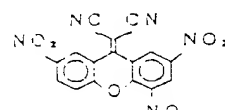
(4)



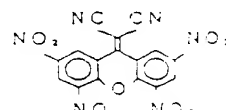
(5)



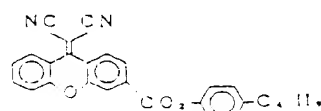
(6)



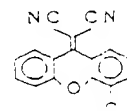
(7)



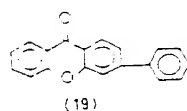
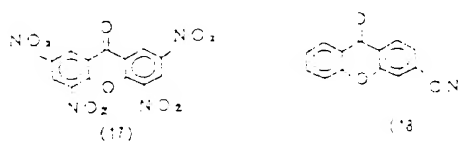
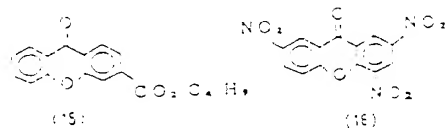
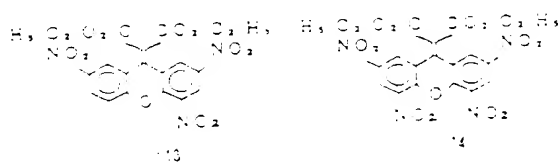
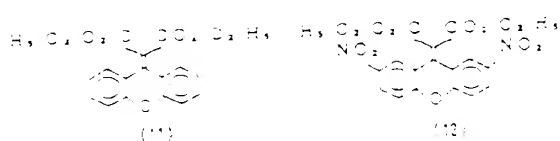
(8)



(9)



(10)



これらの化合物のうち、Xが $\text{O}(\text{CON})_2$ で示される化合物は、キサントン誘導体を塩化チオニルで処理し、マロンニトリルと反応させることによって合成することができる。また、Xが $\text{O}(\text{CO}_2\text{R})_2$ で示される化合物は、Xが $\text{O}(\text{CON})_2$ で示される化合物を加水分解し、エステル化する方法によって得ることができる。

〔合成例〕 例示化合物(1)の合成

200 ml の丸底フラスコにキサントン20g、塩化チオニル100 ml を入れ、窒素気流下、3 時間攪拌した後、塩化チオニルを減圧下留去した。残渣に、マロンニトリル10gを加え、激しく攪拌しながら1 時間100℃に加熱した後、冷却し、反応混合物を塩化メチレンに溶解した。得られた塩化メチレン溶液を、シリカゲルショートカラムで精製した後、塩化メチレンを減圧留去した。残渣を少量の酢酸エチルで2 回洗浄後、トルエンから再結晶して、例示化合物(1) 15.1 g (収率61%) を黄色粉末として得た。融点：252～255℃

本発明の電子写真感光体において、導電性支持

体としては、例えば、金属パイプ、金属板、金属シート、金属箔、導電処理を施した高分子フィルム、Al等の金属の蒸着層を設けた高分子フィルム、 $\text{SnO}_2$ 等の金属酸化物、第4級アンモニウム塩等により被覆された高分子フィルム又は紙等が用いられる。

本発明の電子写真感光体において、導電性支持体上には、感光層が設けられるが、感光層は単層構造のものでもよく、又、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものでもよい。

感光層が単層構造の場合には、例えば、ポリビニルカルバゾール等の公知の材料から構成された感光層中に上記一般式(Ⅰ)で示される化合物を増感材として含有させたもの、又は公知の電荷発生材を含む結着樹脂層中に上記一般式(Ⅰ)で示される化合物を電荷輸送材として含有させたものなどが挙げられる。

一方、感光層が積層構造の場合において、電荷発生層は、例えば、電荷発生材を導電性支持体上に蒸着して得られたものでもよく、又、電荷発生

材と結着樹脂とを主成分とする塗布液を塗布することによって形成されたものでもよい。

電荷発生材及び結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、電荷発生材としては、 $\text{tri-Si}$ などの無機半導体、ポリビニルカルバゾール等の有機半導体、ビスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、フタロシアニン類、ビリウム化合物、スクエアリウム化合物等の有機顔料が使用でき、又、結着樹脂としては、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル、ビニル系重合体、セルコース類、アルキッド樹脂等が使用できる。

電荷発生層の膜厚は、0.05～10μm程度に設定される。

電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。この電荷輸送層は、上記一般式(Ⅰ)で示される化合物と結着樹脂とより構成されるものであって、上記一般式(Ⅰ)で示される化合物、結着樹脂及び適当な溶媒を主成分とする塗布液を、アプリケ

ータ、バーコータ、ディップコータ等により、電荷発生層上に塗布することによって形成される。この場合、上記一般式(I)で示される化合物と結着樹脂との混合比は、1:20~20:1程度に設定される。

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、公知のものならば、どのようなものでも使用できる。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルトルエンスチレン共重合体、スチレン変性アルキッド樹脂、シリコーン変性アルキッド樹脂、大豆油変性アルキッド樹脂、塩化ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリイソブチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリビニルハコアリレート、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアクリレート、ポリスルホン、ポリメタクリレート等があげられる。また、電荷輸送層に電子供与性物質を添加してもよい。

光体を作成した。この電子写真感光体について、静電複写紙試験装置(SP428、川口電機製作所製)を用いて+800V及び-800Vに帯電し、5ルクスの白色光を露光し、感度(dV/dt)を測定した。結果は次の通りであった。

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| 帯電電位    | +800V | -800V |
| 初期感度    | 93    | —     |
| (V/sec) |       |       |

#### 実施例2~4

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(3)、(9)及び(13)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第1表に示す。

#### 比較例1

例示化合物(1)の代わりに2,4,7-トリニトロフルオロン(TNF)を用いた以外は、実施例1におけると同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第1表に示す。

電荷輸送層の膜厚は、2~100 $\mu$ m程度に設定される。

なお、本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体の上に、障壁層を設けてもよい。障壁層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、画質を向上させる作用がある。障壁層を構成する材料としては、酸化アルミニウム等の金属酸化物あるいはアクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン等があげられる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

導電性基板上に、三方晶系セレン/ポリビニルカルバゾール(三方晶系セレン:7容量%)からなる電荷発生層(2.5 $\mu$ m)を設け、その上に、例示化合物(1)0.5g及びビスフェノールAポリカーボネート(マクロロン5705)0.75gを塩化メチレン7gに溶解した溶液を、湿潤時のギャップ5ミルで塗布し、80℃で1時間乾燥して、電子写真感

第1表

|       | 添加化合物 | 初期感度  |       |
|-------|-------|-------|-------|
|       |       | +800V | -800V |
| 実施例 2 | (3)   | 82    | —     |
| “ 3   | (9)   | 115   | —     |
| “ 4   | (13)  | 71    | —     |
| 比較例 1 | TNF   | 66    | —     |

#### 実施例5

導電性基板上に、例示化合物(1)0.5g、ポリビニルカルバゾール0.75gを、塩化メチレン7gに溶かした溶液を、湿潤時のギャップ5ミルで塗布し、80℃で1時間乾燥して、電子写真感光体を作成した。これらの電子写真感光体について、静電複写紙試験装置(SP428、川口電機製作所製)を用いて+800V及び-800Vに帯電し、5ルクスの白色光を露光し、感度(dV/dt)を測定した。結果は次の通りであった。

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| 帯電電位    | +800V | -800V |
| 初期感度    | 195   | 184   |
| (V/sec) |       |       |

## 実施例6～8

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(3)、(9)及び(13)を用いた以外は、実施例5と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に感度を測定した。結果を第2表に示す。

## 比較例2

例示化合物(1)の代わりに2,4,7-トリニトロフルオロノン(TNF)を用いた以外は、実施例13におけると同様にして電子写真感光体を作成し、同様にして感度を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

| 添加化合物 |      | 初期感度  |       |
|-------|------|-------|-------|
|       |      | +300V | -300V |
| 実施例6  | (3)  | 175   | 170   |
| 「 7 」 | (9)  | 204   | 184   |
| 「 8 」 | (13) | 169   | 152   |
| 比較例2  | TNF  | 154   | 165   |

## 発明の効果

上記実施例と比較例の比較からも明らかなように、本発明において用いる上記一般式(I)で示

2051

## 手続補正書 (自発)

平成 1 年 7 月 19 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第287616号

## 2. 発明の名称

電子写真感光体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区赤坂3丁目3番5号

名 称 (549) 富士ゼロックス株式会社

代表者 小林陽太郎

## 4. 代理人

住 所 〒101

東京都千代田区神田錦町1丁目8番5号

親和ビル2階

電話(03)3172

氏 名 弁護士(9243) 渡 部 剛

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

される化合物は、従来比較的優れたものとして知られているTNFよりも優れた電子輸送性を示し、したがって、このものを用いた電子写真感光体は、優れた電子写真特性を示す。特に、積層型の電子写真感光体の電荷輸送層において電荷輸送材として用いた場合には、優れた電子写真特性を示す正電型の電子写真感光体が得られる。

特許出願人

富士ゼロックス株式会社

代理人

弁護士 渡部 剛

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第11頁第11行目の「塩化ビニルデン」を「塩化ビニリデン」に補正する。

以上

